

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-003337

(43)Date of publication of application : 08.01.2003

(51)Int.Cl.

D01F 9/127
 B82B 3/00
 C01B 31/02
 C23C 14/06
 H01J 1/304
 H01J 9/02

(21)Application number : 2001-182223

(71)Applicant : NORITAKE ITRON CORP

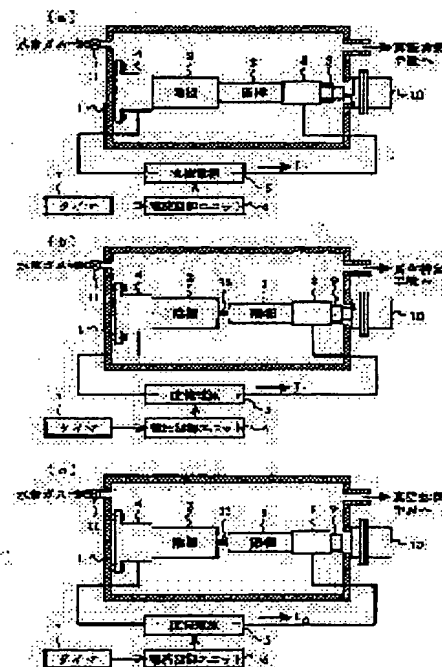
(22)Date of filing : 15.06.2001

(72)Inventor : NAGAMEGURI TAKESHI
 KAMIMURA SASHIRO
 YOTANI JUNKO
 YAMADA HIROSHI
 KURACHI HIROYUKI
 EZAKI TOMOTAKA

(54) METHOD FOR PRODUCING NANOGRAPHIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a nanografiber having a uniform quality, in a good reproducibility.
SOLUTION: This method for producing the nanografiber is provided by arranging a first carbon electrode 2 becoming an anode and a second carbon electrode 3 becoming a cathode as opposed, generating an arc discharge between these carbon electrodes in a hydrogen gas atmosphere for generating a piled material containing the nanografiber at the first electrode 2, and is characterized by installing a projecting part on the surface opposing to the first electrode 2, of the second electrode 3, bringing the first carbon electrode 2 in contact with the projecting part of the second electrode 3 for running an electric current by a first electric current value between these electrodes, generating the arc discharge by widening the distance between these electrodes in a prescribed speed, and then controlling the output electric current of a direct current electric power source so that the electric current running through the carbon electrodes after passing a prescribed time from the generation of the discharge becomes a second electric current value.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-3337

(P2003-3337A)

(43)公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127	4 G 0 4 6
B 8 2 B 3/00		B 8 2 B 3/00	4 K 0 2 9
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 L 0 3 7
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	F
H 0 1 J 1/304		H 0 1 J 9/02	B
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-182223(P2001-182223)

(22)出願日 平成13年6月15日(2001.6.15)

(71)出願人 000117940

ノリタケ伊勢電子株式会社

三重県伊勢市上野町字和田700番地

(72)発明者 長廻 武志

三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢

電子工業株式会社内

(72)発明者 上村 佐四郎

三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢

電子工業株式会社内

(74)代理人 100064621

弁理士 山川 政樹

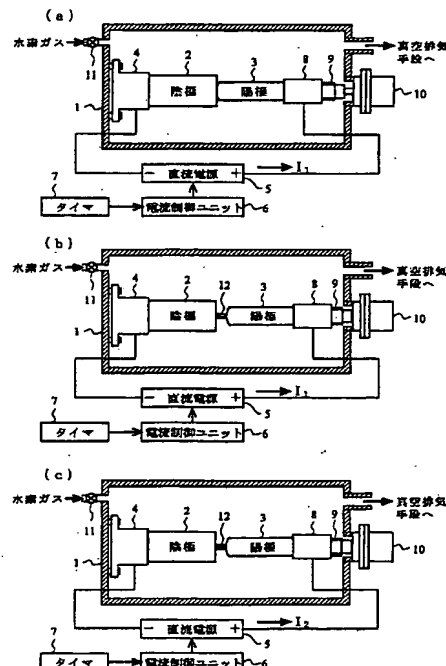
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナノグラファイバーの製造方法

(57)【要約】

【課題】 均質で再現性のよいナノグラファイバーの製造方法を提供する。

【解決手段】 陰極となる第1の炭素電極2と、陽極となる第2の炭素電極3とを対向させて配置し、水素ガス雰囲気中でこれらの炭素電極の間にアーク放電を発生させ、第1の炭素電極2にナノグラファイバーを含む堆積物を生成させるナノグラファイバーの製造方法において、第2の炭素電極3の第1の炭素電極2と対向する面に凸部を設け、第1の炭素電極2と第2の炭素電極3の凸部とを接触させ、これらの炭素電極間に第1の電流値で電流を流し、これらの炭素電極の間隔を所定距離となるまで所定速度で広げてアーク放電を発生させ、アーク放電発生から所定時間経過後の炭素電極間に流れる電流が第2の電流値となるように直流電源5の出力電流を制御する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陰極となる第 1 の炭素電極と、陽極となる第 2 の炭素電極とを対向させて配置し、水素ガス雰囲気中でこれらの炭素電極の間にアーク放電を発生させ、前記第 1 の炭素電極にナノグラファイバーを含む堆積物を生成させるナノグラファイバーの製造方法において、前記第 2 の炭素電極の前記第 1 の炭素電極と対向する面に凸部を設け、

前記第 1 の炭素電極と前記第 2 の炭素電極の凸部とを接触させ、これらの炭素電極間に第 1 の電流値で電流を流し、これらの炭素電極の間隔を所定距離となるまで所定速度で広げてアーク放電を発生させ、前記アーク放電発生から所定時間経過後の前記炭素電極間に流れる電流が第 2 の電流値となるように電流を制御することを特徴とするナノグラファイバーの製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、前記第 1 の炭素電極と前記第 2 の炭素電極の凸部とを接触させ、これらの炭素電極間に前記第 1 の電流値で電流を流した状態を、所定時間保持することを特徴とするナノグラファイバーの製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、前記第 1 の電流値は前記第 2 の電流値よりも大きいことを特徴とするナノグラファイバーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ナノグラファイバーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ナノグラファイバー(nanografibers)は、単層のグラファイト(グラフェン)が入れ子構造的に積層し、それぞれのグラフェンが円筒状に閉じた同軸多層構造をなしている多層ナノチューブの一種で、特に円筒状のグラフェンが中心軸付近まで密に積層した構造を持つものである。ナノグラファイバーは、電界放出型電子源として使用した場合、一般的な多層ナノチューブに比べて、より低い印加電圧で電子放出が得られるとともに、電流や電流密度も大きくとれるという特徴がある。

【0003】このナノグラファイバーは、水素ガス雰囲気中で、対向配置された黒鉛電極間に定電流を流して直流アーク放電を発生させたときに、陽極側の黒鉛電極の炭素が蒸発し、この蒸発した炭素が陰極側の黒鉛電極の先端部で再結晶化することにより、陰極側の黒鉛電極先端に形成される堆積物中に見いだされる。この堆積物は、図 6 に示すように、外側に形成されるクレータ状グラファイト 6 1 と、クレータ状グラファイト 6 1 の内側に形成されるナノグラファイバー層 6 2 の 2 つの領域から構成されている。クレータ状グラファイト 6 1 は、グラファイトの多結晶体からなり、ナノグラファイバー層 6 2 は、厚さ方向に方向性を持ったナノグラファイバー

群と、ナノグラファイバー群の中に含まれる少量のナノポリヘドロン(nanopolyhedron)からなる。

【0004】ここで、生成された堆積物を刃物で陰極側の黒鉛電極から削ぎ取った後、ナノグラファイバー層 6 2 を採取し、空気中で加熱することにより、炭素の多面体微粒子であるナノポリヘドロンが焼失して除去され、精製されたナノグラファイバー群が得られる。以後、この厚さ方向に方向性を持ったナノグラファイバー群をナノグラファイバーシートと言う。ナノグラファイバーを電界放出型電子源として使用する場合、このナノグラファイバーシートの形で用いると製造工程が簡単になる利点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の製造方法では、陰極上に生成される堆積物の形状や厚さが不均一であり、堆積物の中心部分に生成されるナノグラファイバー層の形状や厚さも不均一となっていた。このため、均一なナノグラファイバーが得られず、精製後のナノグラファイバーシートを電界放出型電子源として用いた場合、面内の放出電流のばらつきが大きいという問題があった。さらに、ナノグラファイバーシートごとのばらつきが大きいという問題もあった。

【0006】このため、ガス圧や電流値、黒鉛電極の形状・抵抗値・熱伝導率・温度・表面状態・不純物濃度などの生成条件を厳密に制御することで放電の再現性を改善し、陰極上に生成される堆積物の形状や厚さの再現性を向上する試みがなされてきた。しかし、このように生成条件の範囲を狭めることはコスト高になるという問題があった。また、条件の再現性が十分に得られず、陰極上に生成される堆積物の形状や厚さのばらつきに対する改善効果が十分でなかった。本発明は前述した課題を解決するためになされたものであり、低コストで形状や厚さの均一なナノグラファイバー層が再現性よく得られるナノグラファイバーの製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、陰極となる第 1 の炭素電極と、陽極となる第 2 の炭素電極とを対向させて配置し、水素ガス雰囲気中でこれらの炭素電極の間にアーク放電を発生させ、第 1 の炭素電極にナノグラファイバーを含む堆積物を生成させるナノグラファイバーの製造方法において、第 2 の炭素電極の第 1 の炭素電極と対向する面に凸部を設け、第 1 の炭素電極と第 2 の炭素電極の凸部とを接触させ、これらの炭素電極間に第 1 の電流値で電流を流し、これらの炭素電極の間隔を所定距離となるまで所定速度で広げてアーク放電を発生させ、アーク放電発生から所定時間経過後の炭素電極間に流れる電流が第 2 の電流値となるように電流を制御することによって特徴づけられる。この場合、第 1 の電流値は第 2 の電流値よりも大きい。このように、アーク放電

3

開始時の初期アーク放電電流値（第 1 の電流値）をナノグラファイバー生成時の電流値（第 2 の電流値）より大きくしたため安定した初期放電が得られるので、これに続くナノグラファイバー生成時の放電も安定し、ばらつきの少ないナノグラファイバーを再現性よく生成することができる。

【0008】このナノグラファイバーの製造方法の一構成例は、第 1 の炭素電極と第 2 の炭素電極の凸部とを接触させ、これらの炭素電極間に第 1 の電流値で電流を流した状態を所定時間保持する。このように、放電に先立ち、通電による炭素電極の加熱ガス出しが行われるため放電中に放出されるガスが減少するので、ナノグラファイバーを含む堆積物に取り込まれるガスが少なくなりナノグラファイバーの品質が向上する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、図を参照して本発明の実施の形態を説明する。

【第 1 の実施の形態】はじめに、本発明の第 1 の実施の形態におけるナノグラファイバーの製造装置に関して説明する。ここで、図 1 は、この実施の形態にかかるナノグラファイバーの製造装置の構成と動作を示す説明図であり、(a) は通電開始時、(b) は電極離間後、(c) は電流切替後を示す。

【0010】この製造装置は、図 1 に示すように、密閉容器 1 を備え、この中に陰極側の炭素電極 2 と陽極側の炭素電極 3 とが対向して配置されている。陰極側の炭素電極 2 は、直径 10 mm の円柱に形成した黒鉛であり、絶縁スペーサを介して密閉容器 1 の内壁に固定された陰極取付具 4 に取り付けられている。この炭素電極 2 は、陰極取付具 4 と陰極側電流導入端子（図示せず）を介して密閉容器 1 の外側に配置した直流電源 5 のマイナス側に接続されている。

【0011】陽極側の炭素電極 3 は、直径 6 mm の円柱の一端に曲率半径 12 mm の凸面からなる凸部を設けた形状の黒鉛であり、凸部を陰極側の炭素電極 2 に対向して陽極取付具 8 に取り付けられている。陽極側の炭素電極 3 は、陽極取付具 8 と陽極側電流導入端子（図示せず）を介して直流電源 5 のプラス側に接続されている。直流電源 5 には電流制御ユニット 6 が接続されており、電流制御ユニット 6 にはタイマ 7 が接続されている。

【0012】直流電源 5 は、アーク放電中の出力電流を所定値に保つ安定化回路を備えており、電流出力中に外部からの信号により出力電流の値を変更可能に構成されている。なお、電流出力時の電圧は 20 ~ 25 V である。電流制御ユニット 6 は、直流電源 5 に出力電流値を指定する信号を出力するものであり、少なくとも 2 つの出力電流値が指定可能で外部信号により指定値の切替が可能に構成されている。タイマ 7 は、設定時間が経過すると信号を出力するものであり、電極への通電開始と同時に計時を開始し、設定時間が経過すると電流制御ユニ

4

ット 6 へ信号を出力するように構成されている。

【0013】陽極取付具 8 は、絶縁体 9 を介して直線運動を可能とする移動機構 10 に取り付けられている。移動機構 10 は、陰極側の炭素電極 2 と陽極側の炭素電極 3 の凸部とを接触させる機能と、両電極間の通電、すなわち直流電源 5 の電流出力と同時に、炭素電極 2 と炭素電極 3 の凸部との間隔を 0 から所定距離となるまで所定速度で広げる機能を有する。また、密閉容器 1 には、真空排気手段（図示せず）と流量制御機能を備えたガス導入手段 11 とが接続されており、内部が真空排気可能に構成されるとともに、ガス導入手段 11 により流量制御された水素ガスが導入されて所定の圧力を保つように構成されている。

【0014】以上のように構成したので、この実施の形態のナノグラファイバーの製造装置は、所定圧力の水素ガス雰囲気中で陰極側の炭素電極 2 と陽極側の炭素電極 3 の凸部とを接触させ、第 1 の電流値の直流電流を流すと同時に、陽極側の炭素電極 3 を電極間隔が所定距離となるまで所定速度で移動し、設定時間経過後、第 2 の電流値へ切り替えるように動作する。

【0015】次に、上述した製造装置を用いて、形状や厚さの均一なナノグラファイバー層を再現性よく製造するための製造方法について説明する。まず、密閉容器 1 内を真空排気手段により排気して 10^{-3} ~ 10^{-4} Pa 程度の真空度とした後、ガス導入手段 11 により水素ガスを導入し、密閉容器 1 内の水素ガス圧を所定の圧力とする。次に、移動機構 10 により陽極側の炭素電極 3 を陰極側に移動し、凸部を陰極側の炭素電極 2 に接触させる。

【0016】次に、図 1 (a) に示すように、直流電源 5 から電流制御ユニット 6 で指定された第 1 の電流値の電流 I_1 を出力するとともに、タイマ 7 の計時と陽極側の炭素電極 3 の移動を開始する。この場合、陽極側の炭素電極 3 は、移動機構 10 により電極間隔が所定の距離となるまで所定の速度で陰極面から垂直の方向へ移動する。これにより、図 1 (b) に示すように、凸部の先端である陽極の中心部とこの中心部に対向した陰極面との間でアーク放電が始まる。

【0017】次に、設定時間が経過すると、タイマ 7 は電流制御ユニット 6 へ信号を出力する。タイマ 7 から出力された信号が入力された電流制御ユニット 6 は、直流電源 5 に第 2 の電流値を指定する。直流電源 5 は、図 1 (c) に示すように、出力電流を電流制御ユニット 6 で指定された第 2 の電流値の電流 I_2 に変更する。所定の放電時間が経過したら、電流と水素ガスの供給を停止してアーク放電を消失させる。

【0018】ここで、水素ガス圧は、6 kPa ~ 27 kPa の範囲であればよい。水素ガス圧をこの範囲とするのは、厚さが均一で、表面が平坦なナノグラファイバー層を生成するには、安定な放電が得られるとともにナノ

5

グラファイバー層の堆積速度を2.5～15 $\mu\text{m}/\text{秒}$ の範囲とする必要があり、この圧力範囲を超えると放電が不安定となったり、堆積速度が適正值から外れるためである。

【0019】直流電流の第2の電流値は、40～100Aとすることが望ましい。電流の最大値を100Aとするのは、電流が多くなるほど堆積物の面積が大きくなり、ナノグラファイバー層の直径も大きくなるが、生成するナノグラファイバーの方向の不揃いやナノポリヘドロン10の増加といった現象が生じ、ナノグラファイバー層の質の低下が無視できなくなるためである。また、電流の最小値を40Aとするのは、これより電流が少ないと生成するナノグラファイバー層の直径が小さくなり実用的でないためである。

【0020】一方、直流電流の第1の電流値は、第2の電流値より大きな値とする。この場合、第1の電流値は、第2の電流値の40～100Aに対して60～150Aとすることが望ましい。このように、第1の電流値を第2の電流値より大きな値とし放電電流を変化させるのは、質のよいナノグラファイバー層の生成に適した電流値のみで放電を行うと放電の初期段階で放電が不安定となり、ナノグラファイバーのぼらつきの原因となるため、アーク放電開始時の初期アーク放電電流値をナノグラファイバー層生成時の電流値より大きくして初期段階の放電を安定化させるためである。

【0021】初期アーク放電電流値をナノグラファイバー層生成時の電流値より大きくすると初期放電が安定する理由としては、放電電流を大きくすることにより放電電流によって加熱された炭素電極が、短時間で冷えた状態から安定放電可能な温度となるためではないかと考えられる。この初期の加熱は短時間であるため炭素電極の表面のみが一時的に温度上昇するだけであり、ナノグラファイバー層生成時においては過剰な温度上昇が生じないので、ナノグラファイバー層の質の低下などの悪影響を与えることがない。

【0022】陽極側の炭素電極3移動後の電極間隔は、0.5～2mmの範囲とすることが望ましく、最も望ましい電極間隔は、0.8～1.2mmの範囲である。電極間隔をこのような範囲とするのは、電極間隔が広がると放電が不安定となり、陰極の温度上昇や凹凸発生による陰極面の劣化が進み、生成される陰極堆積物の形状がゆがむことと、陰極堆積物の堆積速度が遅くなり、2mmを超えるとナノグラファイバー層がほとんど生成されなくなるためである。また、電極間隔が0.5mmより狭いと、生成する陰極堆積物によって電極同士が接触する恐れがあるためである。

【0023】陽極側の炭素電極3の移動速度は、電極引き離し中に堆積するクレータ状の陰極堆積物の周囲が新たな放電の陰極点となって放電位置が移動することや、電極間隔が狭いときにできるナノポリヘドロンを多く含

6

むナノグラファイバー層が生成することを抑止するため、1mm/秒以上とすることが望ましく、最も望ましい移動速度は、2～10mm/秒である。

【0024】ここでは、これらの条件を満たすように、密閉容器1内の水素ガス圧を15kPa、電極間に流す直流電流の第1の電流値を70A、第2の電流値を50Aとした。また、図2に示すように、陽極側の炭素電極3を電極間隔が1mmとなる位置まで0.5秒で移動するようにし、70A放電を1秒、50A放電を15秒とした。図2において、aは放電電流を示し、bは電極間隔を示す。これにより、放電の初期段階を含む所定の生成時間の間、常に陽極中心部とこの中心部に対向した陰極との間で均一で安定な放電が行われるようになった。

【0025】また、陽極と陰極を接触させて通電するので、20～25V程度の低電圧であっても陽極と陰極が離間すると同時に放電が始まるため、電極を離間した状態から高電圧をトリガーとして放電を開始させる場合のように、放電開始時間のバラツキが生じないので、実質的な放電時間が一定となり生成する堆積物の厚さの再現性がよくなる。また、高電圧印加により陰極面に凹凸が生じる問題があるが、この実施の形態によれば高電圧とせずとも放電できるので、陰極面が荒れることがなく、下面が平坦な堆積物が生成する。

【0026】以上の方法により、図3に示すように、陰極側の炭素電極2にクレータ状堆積物15が生成された。ここで、図3は、この実施の形態にかかる製造方法により生成されるクレータ状堆積物を示す説明図であり、(a)はアーク放電終了後の製造装置、(b)はクレータ状堆積物の断面、(c)は陽極側から見た陰極上のクレータ状堆積物を示す。このクレータ状堆積物15は、図6で説明したように、中心部に形成されるナノグラファイバー層16とナノグラファイバー層16の周囲を取り巻くクレータ状グラファイト17から構成されている。この方法によるクレータ状堆積物15は、図3(b)と図3(c)に拡大して示したように、陰極面の中心部に真円に形成されている。また、ナノグラファイバー層16は、厚さが均一で表面が平坦に形成されている。

【0027】次に、このようにして製造したクレータ状堆積物からナノグラファイバーシートを製造するための製造方法について説明する。まず、上述した製造装置からクレータ状堆積物15が生成された陰極側の炭素電極2を取り出す。次に、この炭素電極2を例えば空気中のような酸素を含む雰囲気中で加熱し、所定時間の間、所定温度に保つ熱処理を行う。ここで、熱処理の温度は、500～1000℃の範囲であればよい。下限温度を500℃とするのは、これより低い温度では、不純物である炭素微粒子がほとんど焼却されず、後述する効果が得られないためである。また、上限温度を1000℃とするのは、1000℃を超えると短時間でナノグラファイ

バーシートまで焼失するためである。熱処理時間は処理温度により異なるが、1～60分程度である。なお、熱処理時間と処理温度とは逆相関の関係にあることは言うまでもない。

【0028】この熱処理により、クレータ状堆積物15からナノポリヘドロンなどの炭素微粒子が焼失し除去されるとともに、ナノグラファイバー層16が炭素電極2から剥離し、図4に示すようなディスク状のナノグラファイバーシート18が得られる。このナノグラファイバーシート18は、図4に示したように、厚さ方向に方向性を持ったナノグラファイバー19が多数集まってシート状となったナノグラファイバー群から構成されている。

【0029】ここで、従来のように放電電流を一定にして生成したクレータ状堆積物を熱処理して得たナノグラファイバーシートとこの実施の形態の放電電流を変化させて生成したクレータ状堆積物を熱処理して得たナノグラファイバーシートを比較した結果について説明する。この場合、従来の製造方法は、電極分離による放電開始から放電終了までの時間を15秒とし、その間の放電電流を50Aとした以外は前述したこの実施の形態と同じとした。

【0030】それぞれ10個のナノグラファイバーシートを製造したところ、従来の製造方法によるナノグラファイバーシートの厚さは0.1～0.4mmであり、この実施の形態によるナノグラファイバーシートの厚さは0.3～0.4mmであった。また、厚さのばらつきを比較したところ、従来の製造方法によるものでは $3\sigma = 38\%$ であったのに対し、この実施の形態によるものでは $3\sigma = 8\%$ であった。このように、この実施の形態によれば、ディスク状のナノグラファイバーシートが再現性よく製造できる。

【0031】この実施の形態で説明した、陰極側の炭素電極2の形状や寸法は、一例であり、対向する面の面積が陽極側の炭素電極3よりも大きければよく、特定の形状や寸法に限定されない。なお、対向する面の面積を陽極側より大きくするのは、この面積が陽極側よりも小さい場合、放電が不安定となるためである。また、陽極側の炭素電極3の形状や寸法も一例であり、陰極側の炭素電極2に対向する面の面積が陰極側よりも小さく、かつ中心部が凸に形成されていればよい。例えば、陽極側の炭素電極を円柱の一端の中心部のみが突出した形状としてもよい。また、炭素電極として黒鉛を使用した例で説明したが、炭素電極は炭素を主成分としていればよく、黒鉛に限られるものではない。

【0032】また、この実施の形態では、電流制御ユニット6が第1の電流値と第2の電流値の指定を切り替えることにより、放電電流をステップ状に切り替えるものとして説明したが、放電電流を変化させるパターンはこれに限られるものではない。例えば、放電電流が第1の

電流値から第2の電流値へ連続的に変化するパターンであってもよいし、第1の電流値から第2の電流値へ複数のステップを有する階段状に変化するパターンであってもよい。

【0033】〔第2の実施の形態〕次に、本発明の第2の実施の形態について説明する。この実施の形態にかかるナノグラファイバーの製造方法が、第1の実施の形態と異なる点は、陰極側の炭素電極2と陽極側の炭素電極3の凸部とを接触させ、これらの炭素電極間に第1の電流値で電流を流した状態を所定時間保持した後、電極分離を行うようにしたことである。この実施の形態の放電電流と電極間隔の時間変化の一例を図5に示す。この場合、第1の電流値の電流 I_1 として炭素電極間に70Aの電流を流し始めてから3秒後に陽極側の炭素電極3の移動を開始し、その0.5秒後に電極間隔が1mmとなり移動を停止している。また、陽極側の炭素電極3の移動に伴う電極分離によりアーク放電が生じると、その1秒後（通電開始後4秒）に炭素電極間の電流を第2の電流値の電流 I_2 である50Aに減少させている。その後、50Aの電流を保持して15秒間の放電を続けた後、電流を0にして放電を停止している。

【0034】この実施の形態によれば、放電に先立ち、第1の電流値の電流 I_1 により炭素電極が通電加熱されるため炭素電極に吸着されていたガスが放出されるので、放電中の脱ガスが少なくなり陰極堆積物へのガスの取り込みが減少する。このため、第1の実施の形態の効果に加えてナノグラファイバーの品質が向上する効果が得られる。なお、通電加熱の時間は、3秒に限られるものではなく、炭素電極の脱ガスに要する時間に応じて決めてよいが、生産性を考慮すると最大10秒程度とすることが望ましい。また、この実施の形態においても、放電電流を変化させるパターンは、放電電流をステップ状に切り替えるものに限られるわけではなく、放電電流が第1の電流値から第2の電流値へ連続的に変化するパターンであってもよいし、第1の電流値から第2の電流値へ複数のステップを有する階段状に変化するパターンであってもよい。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のナノグラファイバーの製造方法によれば、常に陽極中心部でアーク放電が行われるので、陰極堆積物が真円のクレータ状となり、形状の再現性が向上する。また、第1の電流値の電流により初期放電を安定化した後、第2の電流値の電流によりナノグラファイバー層が生成されるので、質のよい厚さの均一なナノグラファイバーが再現性よく生成できるという効果が得られる。さらに、第1の電流値の電流により安定な初期放電が得られるので安定放電のための厳密な条件設定が不要となり、低コストでナノグラファイバーを製造できるという効果が得られる。

【0036】また、第1の炭素電極と第2の炭素電極の

凸部とを接触させ、これらの炭素電極間に第1の電流値で電流を流した状態を所定時間保持した後に放電を開始するようにしたので、通電による炭素電極の加熱ガス出しが行われるため放電中に放出されるガスが減少し、ナノグラファイバーを含む堆積物に取り込まれるガスが少なくなりナノグラファイバーの品質が向上するという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

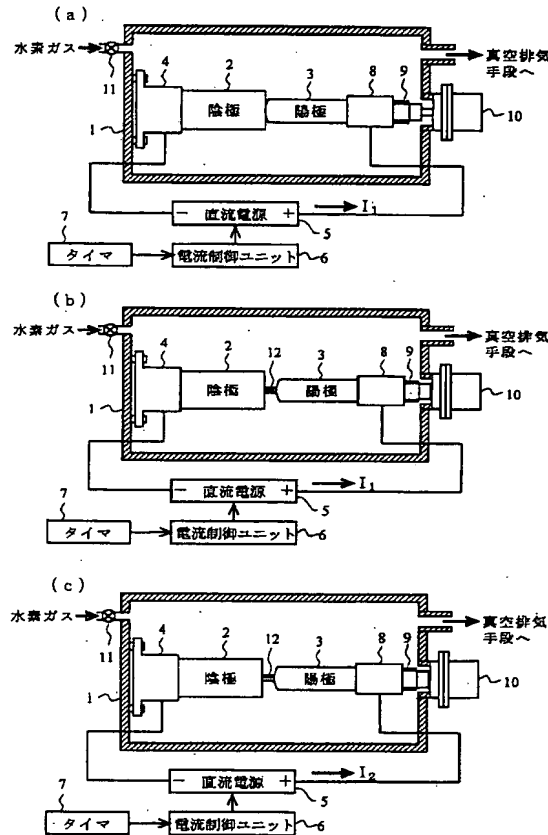
【図1】 第1の実施の形態におけるナノグラファイバーの製造装置の構成と動作を示す説明図である。

【図2】 第1の実施の形態における放電電流と電極間隔の時間変化の一例を示すグラフである。

【図3】 図1の製造装置により生成されるクレータ状堆積物の形状と構成を示す説明図である。

【図4】 ナノグラファイバーシートの形状と構成を示

【図1】



す説明図である。

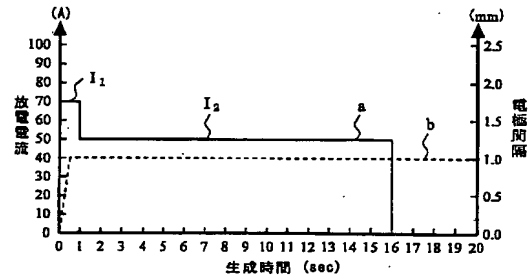
【図5】 第2の実施の形態における放電電流と電極間隔の時間変化の一例を示すグラフである。

【図6】 陰極側に生成する堆積物の構成を示す断面図である。

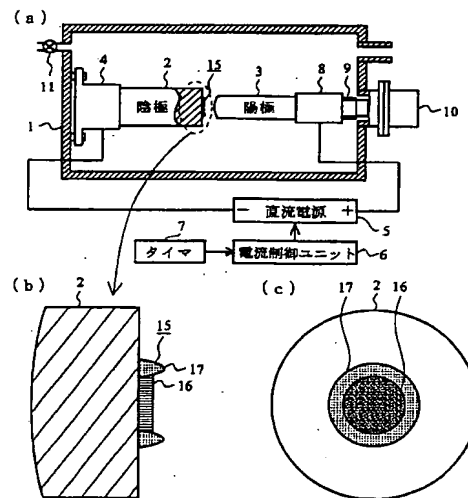
【符号の説明】

1…密閉容器、2, 6 2…陰極側の炭素電極、3…陽極側の炭素電極、4…陰極取付具、5…直流電源、6…電流制御ユニット、7…タイマ、8…陽極取付具、9…絶縁体、10…移動機構、11…ガス導入手段、12…アーク放電、15…クレータ状堆積物、16, 6 2…ナノグラファイバー層、17, 6 1…クレータ状グラファイト、18…ナノグラファイバーシート、19…ナノグラファイバー。

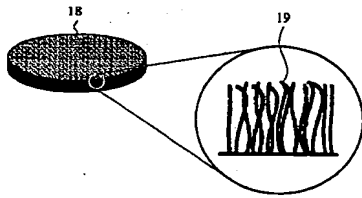
【図2】



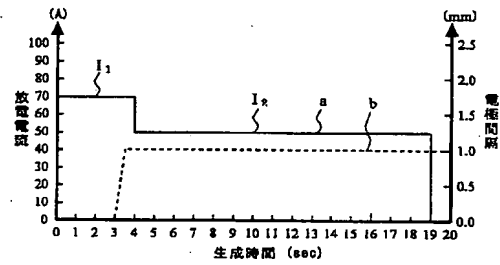
【図3】



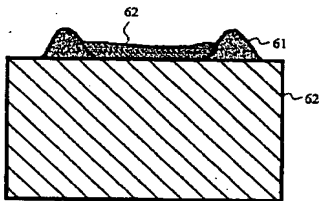
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H01J 9/02

識別記号

F I

H01J 1/30

特マコト* (参考)

F

(72) 発明者 余谷 純子

三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢
電子工業株式会社内

(72) 発明者 倉知 宏行

三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢
電子工業株式会社内

(72) 発明者 山田 弘

三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢
電子工業株式会社内

(72) 発明者 江崎 智隆

三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢
電子工業株式会社内

F ターム (参考) 4G046 CA00 CB03 CC10

4K029 BA34 BD00 CA03 DD06 EA09

4L037 AT05 CS03 CT05 FA20 PA02

PA17